

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

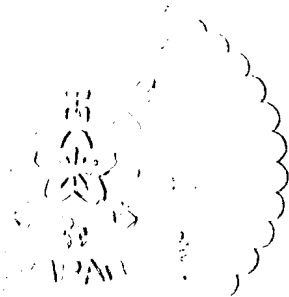
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 2 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 0 9 1 1 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 0 9 1 1 6]

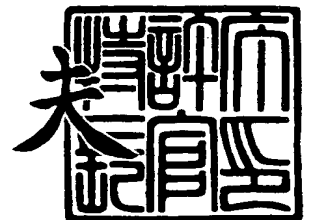
出 願 人 セイコーエプソン株式会社
Applicant(s):



2 0 0 4 年 2 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 J0103008

【提出日】 平成15年 8月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 27/10

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 木島 健

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 宮澤 弘

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 ▲濱▼田 泰彰

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 名取 栄治

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095728

【弁理士】

【氏名又は名称】 上柳 雅誉

【連絡先】 0 2 6 6 - 5 2 - 3 5 2 8

**【選任した代理人】****【識別番号】** 100107076**【弁理士】****【氏名又は名称】** 藤網 英吉**【選任した代理人】****【識別番号】** 100107261**【弁理士】****【氏名又は名称】** 須澤 修**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2003- 91523**【出願日】** 平成15年 3月28日**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 013044**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0109826**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 強誘電体薄膜並びに強誘電体メモリ及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ABO_3 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ （式中、Aは Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、Bは Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 及び Mo^{6+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、mは1以上の自然数である。）で表される強誘電体ペロブスカイト又はビスマス層状構造強誘電体材料であって、Aサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 2】 ABO_3 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ （式中、Aは Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、Bは Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 及び Mo^{6+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、mは1以上の自然数である。）で表される強誘電体ペロブスカイト又はビスマス層状構造強誘電体材料であって、Aサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を含み、かつ X_2SiO_5 あるいは $X_4Si_3O_{12}$ あるいは X_2GeO_5 あるいは $X_4Ge_3O_{12}$ （式中、Xは Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} ）で表される誘電体材料との固溶体から成ることを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 3】 ABO_3 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ （式中、Aは Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、Bは Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 及び Mo^{6+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、mは1以上の自然数である。）で表される強誘電体ペロブスカイト又はビスマス層状構造強誘電体材料であって、Aサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を含むことを特徴とする強誘電体材料において、上記、 ABO_3 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ （式中、Aは Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、Bは Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 及び Mo^{6+} からなる群から選択

される1種又は2種以上のイオン、 m は1以上の自然数である。)のAサイトイオンに対して、最大化数が+1価以上多い遷移元素の内、1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項4】 ABO_3 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ (式中、 A は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 B は Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 及び Mo^{6+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 m は1以上の自然数である。)で表される強誘電体ペロブスカイト又はビスマス層状構造強誘電体材料であって、Aサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を含むことを特徴とする強誘電体材料において、上記、 ABO_3 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ (式中、 A は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 B は Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 及び Mo^{6+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 m は1以上の自然数である。)のBサイトイオンに対して、最大化数が+1価以上多い遷移元素の内、1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項5】 ABO_3 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ (式中、 A は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 B は Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 及び Mo^{6+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 m は1以上の自然数である。)で表される強誘電体ペロブスカイト又はビスマス層状構造強誘電体材料であって、Aサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を含むことを特徴とする強誘電体材料において、上記、 ABO_3 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ (式中、 A は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 B は Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 及び Mo^{6+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 m は1以上の自然数である。)のBサイトイオンに対して、最大化数が+1価以上多い遷移元素の内、1種類以上を含み、かつ、上記、 ABO_3 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ (式中、 A は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 B は Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 及び Mo^{6+} からなる群から選択される1種

又は2種以上のイオン、 m は1以上の自然数である。)のAサイトイオンに対して、最大化数が+1価以上多い遷移元素の内、1種類以上を含み、A、Bサイト合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項6】 ABO_3 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ (式中、 A は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 B は Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 及び Mo^{6+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 m は1以上の自然数である。)で表される強誘電体ペロブスカイト又はビスマス層状構造強誘電体材料であって、Aサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を含み、かつ X_2SiO_5 あるいは $X_4Si_3O_{12}$ あるいは X_2GeO_5 あるいは $X_4Ge_3O_{12}$ (式中、 X は Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Lu^{3+})で表される誘電体材料との固溶体から成ることを特徴とする強誘電体材料において、上記、 ABO_3 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ (式中、 A は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 B は Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 及び Mo^{6+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 m は1以上の自然数である。)のAサイトイオンに対して、最大化数が+1価以上多い遷移元素の内、1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項7】 ABO_3 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ (式中、 A は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 B は Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 及び Mo^{6+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、 m は1以上の自然数である。)で表される強誘電体ペロブスカイト又はビスマス層状構造強誘電体材料であって、Aサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を含み、かつ X_2SiO_5 あるいは $X_4Si_3O_{12}$ あるいは X_2GeO_5 あるいは $X_4Ge_3O_{12}$ (式中、 X は Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Lu^{3+})で表される誘電体材料との固溶体から成ることを特徴とする強誘電体材

料において、上記、 ABO_3 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ （式中、Aは Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、Bは Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 及び Mo^{6+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、mは1以上の自然数である。）のBサイトイオンに対して、最大化数が+1価以上多い遷移元素の内、1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 8】 ABO_3 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ （式中、Aは Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、Bは Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 及び Mo^{6+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、mは1以上の自然数である。）で表される強誘電体ペロブスカイト又はビスマス層状構造強誘電体材料であって、Aサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を含み、かつ X_2SiO_5 あるいは $X_4Si_3O_{12}$ あるいは X_2GeO_5 あるいは $X_4Ge_3O_{12}$ （式中、Xは Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} ）で表される誘電体材料との固溶体から成ることを特徴とする強誘電体材料において、上記、 ABO_3 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ （式中、Aは Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、Bは Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 及び Mo^{6+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、mは1以上の自然数である。）のBサイトイオンに対して、最大化数が+1価以上多い遷移元素の内、1種類以上を含み、かつ、上記、 ABO_3 又は $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ （式中、Aは Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、Bは Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 及び Mo^{6+} からなる群から選択される1種又は2種以上のイオン、mは1以上の自然数である。）のAサイトイオンに対して、最大化数が+1価以上多い遷移元素の内、1種類以上を含み、A、Bサイト合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 9】 請求項1～8において、Aサイトイオンに少なくとも4配位のSi

4+又はGe⁴⁺を1%以上含んだ強誘電体Pb(Zr,Ti)O₃において、Aサイトに最大価数が+3以上の遷移元素の内、1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項10】 請求項1～8において、Aサイトイオンに少なくとも4配位のSi⁴⁺又はGe⁴⁺を1%以上含んだ強誘電体Pb(Zr,Ti)O₃において、Bサイトに最大価数が+5以上の遷移元素の内、1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項11】 Aサイトイオンに少なくとも4配位のSi⁴⁺又はGe⁴⁺を1%以上含んだ強誘電体Pb(Zr,Ti)O₃において、Aサイトに最大価数が+3以上の遷移元素の内、1種類以上を含み、かつ、Bサイトに最大価数が+5以上の遷移元素の内、1種類以上を含み、A、Bサイト合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項12】 Aサイトイオンに少なくとも4配位のSi⁴⁺又はGe⁴⁺を1%以上含んだ強誘電体Pb(Zr,Ti)O₃において、AサイトにLa或いはその他のランタノイド系イオンの内、少なくとも1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項13】 Aサイトイオンに少なくとも4配位のSi⁴⁺又はGe⁴⁺を1%以上含んだ強誘電体Pb(Zr,Ti)O₃において、BサイトにNb、V、Wの内、少なくとも1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項14】 Aサイトイオンに少なくとも4配位のSi⁴⁺又はGe⁴⁺を1%以上含んだ強誘電体Pb(Zr,Ti)O₃において、AサイトにLa或いはその他のランタノイド系イオンの内、少なくとも1種類以上を含み、かつ、BサイトにNb、V、Wの内、少なくとも1種類以上を含み、A、Bサイト合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜製造方法

【請求項15】 請求項9～14で用いるAサイトイオンに少なくとも4配位のSi⁴⁺又はGe⁴⁺を1%以上含んだ強誘電体Pb(Zr,Ti)O₃において、AサイトPbイオン欠陥の2倍だけBサイトにNb、V、Wの内、少なくとも1種類以上を含むことを特徴と

する強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 16】 請求項9～14において、得られた強誘電体薄膜材料の内、(111)配向した正方晶からなることを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 17】 請求項9～14において、得られた強誘電体薄膜材料の内、(001)配向した稜面体晶からなることを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 18】 請求項9～17において、Aサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を1%以上含んだ強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 作製用ゾルゲル溶液を用いることを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 19】 請求項9～18において、Aサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を1%以上含んだ $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 作製用ゾルゲル溶液をAサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を1%以上含んだ PbZrO_3 及びAサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を1%以上含んだ PbTiO_3 作製用ゾルゲル溶液を混合して用いることを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 20】 請求項9～19において、Aサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を1%以上含んだ強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ において、Pbの仕込み量における過剰量が-10%以上20%以下である $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 作製用ゾルゲル溶液を用いることを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 21】 請求項1～8において、Aサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を1%以上含んだ強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ において、Aサイトに最大価数が+4以上の遷移元素の内、1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 22】 請求項1～8において、Aサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を1%以上含んだ強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ において、Bサイトに最大価数が+5以上の遷移元素の内、1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 23】 Aサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を1%以上含んだ強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ において、Aサイトに最大価数が+4以上の遷移元素の内

、1種類以上を含み、かつ、Bサイトに最大価数が+5以上の遷移元素の内、1種類以上を含み、A、Bサイト合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 2 4】 Aサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を1%以上含んだ強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ において、BサイトにNb、V、Wの内、少なくとも1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 2 5】 請求項21～24で用いるAサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を1%以上含んだ強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ において、AサイトBiイオン欠陥の2倍だけBサイトにNb、V、Wの内、少なくとも1つ以上を含むことを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 2 6】 請求項21～25において、得られた強誘電体薄膜材料の内、(111)、(110)、及び(117)配向した斜方晶からなることを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 2 7】 請求項21～26において、Aサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を1%以上含んだ強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 作製用ゾルゲル溶液を用いることを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 2 8】 請求項21～27において、 Bi_2O_3 作製用ゾルゲル溶液と TiO_2 作製用ゾルゲル溶液をmol比率2:3で混合し、かつ、 Bi_2O_3 作製用ゾルゲル溶液と TiO_2 作製用ゾルゲル溶液をmol比率2:3で混合した溶液に対して、1mol%以上の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を含むべく、 X_2SiO_5 あるいは $\text{X}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ あるいは X_2GeO_5 あるいは $\text{X}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ （式中、Xは Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} ）で表される誘電体材料形成用ゾルゲル溶液を混合して用いることを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 2 9】 請求項21～28において、Aサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を1%以上含んだ強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ において、Biの仕込み量における過剰量が-10%以上20%以下である $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 作製用ゾルゲル溶液を用いることを特徴とする強誘電体薄膜及び強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 30】 請求項1～29記載の強誘電体薄膜を用いた強誘電体メモリ及び圧電素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、強誘電体キャパシタを用いて構成される強誘電体メモリ装置に関するものであり、特に強誘電体キャパシタ及び選択用セルトランジスタを有した、いわゆる1T1C、2T2C型及び、セルトランジスタを有さず、強誘電体キャパシタのみでメモリセルが構成される単純マトリクス型、或いは強誘電体薄膜をゲート酸化膜として用いた1T型のどのタイプにも共通で使用する事が出来る強誘電体薄膜、及びその薄膜の製造技術、並びに強誘電体メモリ装置、及びその製造方法に関する。

【0002】

【背景技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、PZT、SBT等の薄膜や、これを用いた強誘電体キャパシタ、強誘電体メモリ装置等の研究開発が盛んに行われている。強誘電体メモリ装置の構造は1T、1T1C、2T2C、単純マトリクス型に大別できる。この中で、1T型は構造上キャパシタに内部電界が発生するためリテンション（データ保持）が1ヶ月と短く、半導体一般で要求される10年保証は不可能といわれている。1T1C型、2T2C型は、DRAMと殆ど同じ構成であり、かつ選択用トランジスタを有するために、DRAMの製造技術を生かすことが出来、かつSRAM並みの書き込み速度が実現されるため、現在までに256kbit以下の小容量品が商品化されている。

【0003】

これまで強誘電体メモリに用いられている強誘電体材料としてペロブスカイト材料である $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) やBi層状構造強誘電体である $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) が用いられているが、それぞれリーク電流密度が $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{A/cm}^2$ 程度と非常に大きな漏れ電流が存在する。

【0004】

代表的な強誘電体材料として、PZTが用いられているが、同材料の場合、Zr/T

i比が52/48あるいは40/60といった、稜面体晶及び正方晶の混在領域及びその近傍の組成が用いられ、かつLa、Sr、Caといった元素をドーピングされて用いられている。この領域が用いられているのは、メモリ素子に最も必要な信頼性を確保するためである。もともとヒステリシス形状はTiをリッチに含む正方晶領域が良好であるのだが、イオン性結晶構造に起因するショットキー欠陥が発生し、このことが原因で、リーク電流特性あるいはインプリント特性（いわゆるヒステリシスの変形の度合い）不良が発生してしまい、信頼性を確保することが困難である。

【0005】

また、最近では、従来強誘電体の上記課題を解決するために、従来強誘電体結晶の構成元素中にSi、及びGeを添加すると結晶化温度が低減することは知られているが、どのサイトを置換したか分かっていない。このことは、強誘電体材料の機能設計において、Si、及びGe以外の元素を導入する際の大きな課題である。

【0006】

一方、単純マトリクス型は、1T1C型、2T2C型に比べセルサイズが小さく、またキャパシタの多層化が可能であるため、高集積化、低コスト化が期待されている。従来の単純マトリクス型強誘電体メモリ装置に関しては、日本国特開平9-116107号公報等が開示されている。同公開公報においては、メモリセルへのデータ書き込み時に、非選択メモリセルへ書き込み電圧の1/3の電圧を印加する駆動方法が開示されている。しかしながら、この技術においては、動作に必要とされる強誘電体キャパシタのヒステリシスループに関しては、具体的に記載されていない。本願発明者らが開発を進める中で、実際に動作が可能な単純マトリクス型強誘電体メモリ装置を得るには角型性の良好なヒステリシスループが必要不可欠であることが判った。これに対応可能な強誘電体材料としては、Tiリッチな正方晶のPZTが候補として考えられるが、既述の1T1C及び2T2C型強誘電体メモリ同様、信頼性の確保が最重要課題となる。

【0007】

本発明の目的は、1T1C、2T2C及び単純マトリクス型強誘電体メモリのどちらにも使用可能なヒステリシス特性を持つ強誘電体キャパシタを含む、1T1C、2T2C及

び単純マトリクス型強誘電体メモリ装置及びその製造方法を提供することにある。

【0008】

【発明の実施の形態】

(Si及びGeイオンのサイト置換効果シミュレーション結果)

強誘電体材料をメモリ応用する場合に、強誘電体材料の結晶化温度低減や疲労特性改善等のために、強誘電体ペロブスカイト又はビスマス層状構造強誘電体材料のBサイトイオンをSi或いはGeで置換することが知られているが、Si或いはGeはイオン半径が非常に小さく、50気圧を超える非常に高圧環境下でないと、Bサイトを置換することは困難であることが知られている。

【0009】

例えば、 ABO_3 ペロブスカイト型構造において、AサイトがSiからなる $SiTiO_3$ 、BサイトがSiからなる $PbSiO_3$ を仮定して、第一原理計算より、求めた逆光電子分光スペクトラムを図1に示した。

【0010】

この時、BサイトにSiが入ったと仮定した場合の $PbSiO_3$ では、AサイトにSiが入った $SiTiO_3$ の場合と比較して、バンドギャップは1.57eV低下し半導体的になり、リーキーになる。更に、BサイトにSiが入ると、なだらかなテールを引いたスペクトラムエッジが得られ、AサイトにSiが入ると、急峻なスペクトラムエッジになる。すなわちAサイトにSiが入ったほうが高い絶縁性を示すことが分かる。

【0011】

更に、SiがAサイトに入った場合に比べて、SiがBサイトに入った場合は、Si-2pは18.5meVだけ浅い位置にピークが現れることが分かった。しかしこの分離は困難であり、XPS等の分析手法ではSiのサイトを区別できないことが分かった。

【0012】

(強誘電体薄膜形成)

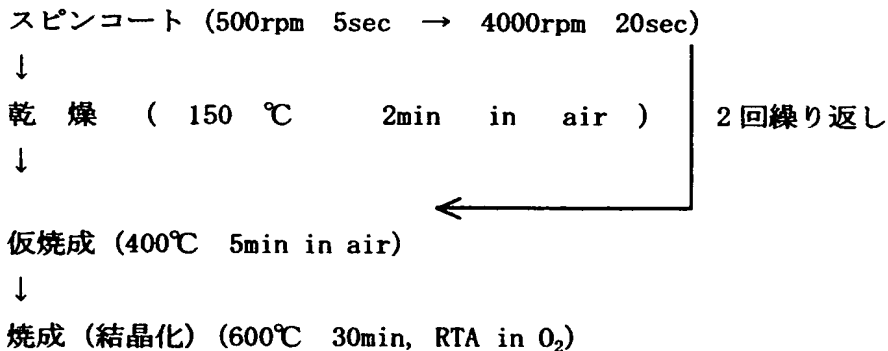
成膜実施例1

基板には100nmPt被覆Si基板を用い、 $PbZr_{0.32}Ti_{0.68}O_3$ 強誘電体材料からなるゾルゲル溶液に $PbSiO_3$ 形成用ゾルゲル溶液を添加して、PZT 1モルに対して、Si

が10モル%となるようにした混合ゾルゲル溶液を用いて以下の成膜条件により、膜厚100nmの薄膜を作製した。比較のためにPbSiO₃を添加しない膜厚100nmのPbZr_{0.32}Ti_{0.68}O₃強誘電体薄膜を作製した。

【0013】

[強誘電体薄膜形成条件]



上記のような600℃成膜を試みたところ、XRDパターンは図2のようになった。本発明によるPZT及びPZT+Si強誘電体材料は良好な結晶性を示した。また(111)ピーク位置にも変化は見られなかった。

【0014】

次にPt上部電極を形成し、上部Ptと下部Ptとを用いて、膜厚100nm- PZT及びPZT+Si強誘電体薄膜の強誘電特性の評価を行ったところ、本発明によるPZT及びPZT+Si薄膜は良好な強誘電性ヒステリシスを示した。この時のD-Eヒステリシス特性は図3のようであった。

【0015】

本発明によるPZT+Si薄膜はPZTとほぼ同一のヒステリシス特性を示した。しかしながら、比較したPZT薄膜と比較して、良好なリーク特性を示した。

【0016】

PZT+Si薄膜が良好なヒステリシス特性を示したということは、Siは結晶の構成元素として、PZT結晶中に入り込んでいることを示している。かつ、XRDピークのシフト及び特性変化が見られないということは、PZTのAサイトをSiが置換していることを示している。

【0017】

何故ならば、Bサイトを置換していれば、強誘電特性は大きく変化するからである。

【0018】

(実施例2)

ここでは、本発明によるPZTNにおいて、Nb添加量を0, 5, 10, 20, 30, 40モル%と変化させて強誘電特性を比較した。全て PbSiO_3 シリケートは1モル%添加した。また、コハク酸メチルを添加して、強誘電体薄膜形成用ゾルゲル溶液のpHを6とした。成膜フローは全て、前述の図4を用いた。

【0019】

この時得られたヒステリシス特性は、図5のようであった。

【0020】

Nb添加量が0の場合、リーキーなヒステリシスが得られたが、Nb添加量が5モル%以上となると、絶縁性の高い良好なヒステリシス特性が得られた。

【0021】

強誘電特性は、10モル%以下では、殆ど変化が見られなかった。Nb添加量が0の場合も、リーキーではあるが、強誘電特性には変化が見られていない。

【0022】

しかしながら、20モル%以上では、ヒステリシス特性が大きく変化した。

【0023】

そこでX線回折パターンを比較したところ図6のようであった。

【0024】

Nb添加量が5モル%の場合、(111)ピーク位置は、Nb添加量が0モル%の時と変わらないが、Nb添加量が20モル%、40モル%と増加するに従って、(111)ピークは低角側にシフトした。すなわち、PZTの組成はTiリッチで正方晶領域であるにもかかわらず、実際の結晶は、稜面体晶となっていることが分かる。また結晶系が変化するに従って、強誘電体特性が変化していることが分かる。

【0025】

このように、Bサイトイオンは強誘電体特性に大きく影響するため、Bサイトイオンを置換することは強誘電体特性に大きな変化が生じることが分かる。

【0026】

加えて、Nbを45モル%添加したところ、ヒステリシスは開かず、強誘電特性を確認できなかった。しかしながら、高い誘電率を有しており、高誘電体薄膜として用いることが出来ることが分かった。

【0027】

本発明によるPZTN薄膜は、非常に絶縁性が高いことは既に述べたが、ここでPZTNが絶縁体であるための条件を求めてみたところ、図7のようであった。

【0028】

すなわち、本発明によるPZTN薄膜は、非常に絶縁性が高く、このことはPbの欠損量の1/2だけ、Nbが添加されていることとなる。また、ペロブスカイト結晶は図8の W_0_3 からも分かるように、Aサイトイオンが100%欠損していても成り立ち、かつ W_0_3 は結晶系が変化し易いことが知られている。

【0029】

従って、PZTNの場合は、Nbを添加することで、Pb欠損量を積極的に制御して、かつ結晶系を制御していることとなる。

【0030】

また、本発明によるPZTN薄膜に、Nbに代えてTa、W、V、Moを添加物質としても同等の効果を有する。また、Mnを添加物質として用いてもNbに準じた効果を有する。また、同様の考え方で、Pb抜けを防止するために、+3価以上の元素でPbを置換することも考えられ、これらの候補として、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuなどのランタノイド系が挙げられる。加えて、結晶化を促進する添加剤として、シリケート(Si)ではなくゲルマネート(Ge)を用いることもできる。

【0031】

このことは、本発明が、圧電応用にも非常に有効であることを示している。一般的に、PZTの圧電応用の場合、Zrリッチ組成の稜面体晶領域を用いる。加えて、ZrリッチなPZTはソフト系PZTと呼ばれる。このことは文字通り、結晶が軟らかいことを意味している。インクジェットプリンターのインク吐き出しノズルにも

、ソフト系PZTが使われているが、あまりにもソフトであるため、あまり粘度の高いインクでは、インクの圧力に負けて押し出すことが出来ない。

【0032】

一方で、Tiリッチな正方PZTはハード系PZTと呼ばれ、固くて脆いことを意味している。

【0033】

しかしながら本発明ではハード系でありながら、人工的に結晶系を稜面体晶に変化させることが出来る。その上、結晶系をNbの添加量によって任意に変化させることが可能で、かつTiリッチPZTは比誘電率が小さいため、低電圧で駆動することも可能となる。

【0034】

このことにより、これまで用いられることのなかった、ハード系PZTをインクジェットプリンターのインク吐き出しノズルに用いることが可能となる。加えて、NbはPZTに軟らかさをもたらすため、適度に硬いが、脆くないPZTを提供することが可能となる。

【0035】

最後に、これまで述べたように、本発明はNb添加だけでは成立しない。Nb添加と同時に、シリケートを添加することのみ成立し、このことで結晶化温度をも低減することが出来るのである。

【0036】

(実施例3)

実施例2で作製した、薄膜のうち、Nb添加量が40モル%のPZTN薄膜に、PbSiO₃シリケートを5, 10, 15モル%添加し、薄膜をそれぞれ添加した。

【0037】

Nb添加量が40モル%のPZTN薄膜は、実施例2で述べたとおり、本来、正方晶であるべきPZTが稜面体晶となった。

【0038】

Aサイトに添加するSi量を5, 10, 15%と変化させた際のXRDパターンは図9のようであった。すなわち、Si添加量が増加するに従って、稜面体晶から本来の正方

晶に戻っていることがわかる。

【0039】

すなわち、Siを添加すると、Siは小さくAサイトに容易に入り込むことが出来る。Aサイトは結合手を12本有し、Siは4配位で4本の結合手を持っている。ペロブスカイトのAサイトはなくても結晶として成り立つことは既に述べたとおりであり、12本の結合手のうち4本をSiと結合することは容易である。

【0040】

このようにして、Aサイトに入り込んだSiは、強誘電性の源である酸素八面体の位置が傾くことを防止し、この結果、稜面体晶から本来の正方晶に戻ったのである。

【0041】

さらにSiを15%以上添加したところ、比誘電率は600を保持したまま、全くヒステリシスを持たない、高誘電体となった。Siが結晶構造構成元素の一部とならない限り、比誘電率は小さくなるはずである。かつ、SiがBサイトイオンとなったとしても、残留分極量と共に比誘電率は低下する。Aサイトイオンとなった場合、本来Aサイトイオンはイオン結合性が強いが、Siの強い共有結合性により、酸素八面体が動きにくくなり、この結果、高誘電体となったのである。

【0042】

このように、ペロブスカイト或いは擬ペロブスカイト結晶のAサイトイオンをSi或いはGeで置換することで、従来の強誘電体の残留分極値を変化させることなく、リーク特性等を向上させることが出来る。さらには、比誘電率はそのままでも、残留分極のみ消し去り、高誘電体として使用することも出来、本発明を用いることで、容易に強誘電体の機能設計をすることが可能となる。

【0043】

(強誘電体メモリ)

(第1の強誘電体メモリ)

以下に、本発明の第2の実施形態にかかる強誘電体薄膜を含むキャパシタを有する強誘電体メモリに詳細に説明する。

【0044】

図10は、第1の強誘電体メモリ1000を模式的に示す断面図である。この強誘電メモリ装置1000は、強誘電体メモリの制御を行うトランジスタ形成領域を有する。このトランジスタ形成領域が第1の実施の形態で述べた基体100に相当する。

【0045】

基体100は、半導体基板10にトランジスタ12を有する。トランジスタ12は、公知の構成を適用でき、薄膜トランジスタ(TFT)、あるいはMOSFETを用いることができる。図示の例ではMOSFETを用いており、トランジスタ12は、ドレインおよびソース14、16と、ゲート電極18とを有する。ドレインおよびソースの一方14には電極15が形成され、ドレインおよびソースの他方16にはプラグ電極26が形成されている。プラグ電極26は、必要に応じてバリア層を介して強誘電体キャパシタC100の第1電極20に接続されている。そして、各メモリセルは、LOCOSあるいはトレンチアイソレーションなどの素子分離領域17によって分離されている。トランジスタ12などが形成された半導体基板10上には、酸化シリコンなどの絶縁物からなる層間絶縁膜19が形成されている。

【0046】

以上の構成において、強誘電体キャパシタC100より下の構造体が基体100であるトランジスタ形成領域を構成している。このトランジスタ形成領域は、具体的には、半導体基板10に形成されたトランジスタ12、電極15、26、層間絶縁層19などを有する構造体からなる。このような基体100上に、第1の実施の形態の製造方法により製造された強誘電体キャパシタC100が形成されている。

【0047】

この強誘電体メモリ1000は、DRAMセルと同様に、蓄積容量に情報としての電荷をため込む構造を有する。すなわち、メモリセルは、図11および図12に示すように、トランジスタと強誘電体キャパシタにより構成される。

【0048】

図11は、メモリセルが1つのトランジスタ12と1つの強誘電体キャパシタ

C100とを有する、いわゆる1T1Cセル方式を示す。このメモリセルは、ワード線WLとビット線BLとの交点に位置し、強誘電体キャパシタC100の一端は、ビット線BLとの接続をオン・オフするトランジスタ12を介してビット線に接続される。また、強誘電体キャパシタC100の他端は、プレート線PLと接続されている。そして、トランジスタ12のゲートはワード線WLに接続されている。ビット線BLは、信号電荷を増幅するセンスアンプ200に接続されている。

【0049】

以下に、1T1Cセルにおける動作の例を簡単に説明する。

【0050】

読み出し動作においては、ビット線BLを0Vに固定した後、ワード線WLに電圧を印加し、トランジスタ12をオンする。その後、プレート線PLを0Vから電源電圧 V_{CC} 程度まで印加することにより、強誘電体キャパシタC100に記憶した情報に対応した分極電荷量がビット線BLに伝達される。この分極電荷量によって生じた微小電位変化を差動式センスアンプ200で増幅することにより、記憶情報を V_{CC} または0Vの2つの情報として読み出すことができる。

【0051】

書き込み動作においては、ワード線WLに電圧を印加し、トランジスタ12をオン状態にした後、ビット線BL－プレート線PL間に電圧を印加し、強誘電体キャパシタC100の分極状態を変更し決定する。

【0052】

図12は、2つのトランジスタ12と2つの強誘電体キャパシタC100とを有する、いわゆる2T2Cセルを示す図である。この2T2Cセルは、前述した1T1Cセルを2個組み合わせ、相補型の情報を保持する構造を有する。すなわち、2T2Cセルでは、センスアンプ200への2つの差動入力として、相補型にデータを書き込んだ2つのメモリセルから相補信号を入力し、データを検出する。このため、2T2Cセル内の2つの強誘電体キャパシタC100、C100は同じ回数の書き込みが行われるため、強誘電体キャパシタC100の強誘電体膜の劣化状態が等しくなり、安定な動作が可能となる。

【0053】

(第2の強誘電体メモリ)

図13および図14は、MISトランジスタ型メモリセルを有する強誘電体メモリ2000を示す。この強誘電体メモリ2000は、ゲート絶縁層13に強誘電体キャパシタC100を直接接続する構造を有する。具体的には、半導体基板10にソースおよびドレイン14、16が形成され、さらに、ゲート絶縁層13上には、フローティングゲート電極(第1電極)20、本発明に係る強誘電体膜40およびゲート電極(第2電極)50が積層された強誘電体キャパシタC100が接続されている。強誘電体膜40は、第1の実施の形態の製造方法を適用して形成されたものを用いる。この強誘電体メモリ2000においては、半導体基板10、ソース、ドレイン14、16およびゲート絶縁層13が、第1の実施の形態で述べた基体100に相当する。

【0054】

また、この強誘電体メモリ2000は、図14に示すように、ワード線WLは各セルのゲート電極50に接続され、ドレインはビット線BLに接続されている。この強誘電体メモリにおいては、データの書き込み動作は、選択するセルのワード線WLとウェル(ソース)間に電界を印加することによって行われる。また、読み出し動作は、選択セルに対応するワード線WLを選択し、選択セルのビット線BLに接続したセンスアンプ200によって各トランジスタを流れる電流量を検出することで行われる。

【0055】

(第3の強誘電体メモリ)

図15は、第3の強誘電体メモリを模式的に示す図であり、図16は、メモリセルアレイの一部を拡大して示す平面図であり、図17は、図15のA-A線に沿った断面図である。平面図において、()内の数字は最上層より下の層を示す。

【0056】

この例の強誘電体メモリ3000は、図15に示すように、メモリセル120が単純マトリクス状に配列されたメモリセルアレイ100Aと、メモリセル(強

誘電体キャパシタ 120) 120 に対して選択的に情報の書き込みもしくは読み出しを行うための各種回路、例えば、第 1 信号電極 (第 1 電極) 20 を選択的に制御するための第 1 駆動回路 150 と、第 2 信号電極 (第 2 電極) 50 を選択的に制御するための第 2 駆動回路 152 と、センスアンプなどの信号検出回路 (図示せず) とを含む。

【0057】

メモリセルアレイ 100A は、行選択のための第 1 信号電極 (ワード線) 20 と、列選択のための第 2 信号電極 (ビット線) 50 とが直交するように配列されている。すなわち、X 方向に沿って第 1 信号電極 20 が所定ピッチで配列され、X 方向と直交する Y 方向に沿って第 2 信号電極 50 が所定ピッチで配列されている。なお、信号電極は、上記の逆でもよく、第 1 信号電極がビット線、第 2 信号電極がワード線でもよい。

【0058】

本実施の形態に係るメモリセルアレイ 100A は、図 16 および図 17 に示すように、絶縁性の基体 100 上に、第 1 信号電極 20、本発明に係る強誘電体膜 40 および第 2 信号電極 50 が積層され、第 1 信号電極 20、第 1 の実施の形態の製造方法を適用して形成された強誘電体膜 40 および第 2 信号電極 50 によって強誘電体キャパシタ 120 が構成される。すなわち、第 1 信号電極 20 と第 2 信号電極 50 との交差領域において、それぞれ強誘電体キャパシタ 120 からなるメモリセルが構成されている。

【0059】

また、強誘電体膜 40 と第 2 信号電極 50 とからなる積層体の相互には、基体 100 および第 1 信号電極 20 の露出面を覆うように、誘電体層 38 が形成されている。この誘電体層 38 は、強誘電体膜 40 に比べて小さい誘電率を有することが望ましい。このように強誘電体膜 40 および第 2 信号電極 50 からなる積層体の相互間に、強誘電体膜 40 より誘電率の小さい誘電体層 38 を介在させることにより、第 1、第 2 信号電極 20、50 の浮遊容量を小さくすることができる。その結果、強誘電体メモリ 3000 における書き込みおよび読み出しの動作をより高速に行うことが可能となる。

【0060】

次に、強誘電体メモリ 3000 における書き込み、読み出し動作の一例について述べる。

【0061】

まず、読み出し動作においては、選択セルのキャパシタに読み出し電圧「 V_0 」が印加される。これは、同時に「0」の書き込み動作を兼ねている。このとき、選択されたビット線を通る電流またはビット線をハイインピーダンスにしたときの電位をセンスアンプにて読み出す。さらにこのとき、非選択セルのキャパシタには、読み出し時のクロストークを防ぐため、所定の電圧が印加される。

【0062】

書き込み動作においては、「1」の書き込みの場合は、選択セルのキャパシタに「 $-V_0$ 」の電圧が印加される。「0」の書き込みの場合は、選択セルのキャパシタに、該選択セルの分極を反転させない電圧が印加され、読み出し動作時に書き込まれた「0」状態を保持する。このとき、非選択セルのキャパシタには、書き込み時のクロストークを防ぐため、所定の電圧が印加される。

【0063】

以上述べた強誘電体メモリは、絶縁性の高い良好なヒステリシス特性を有する強誘電体膜を含む強誘電体キャパシタを有している。そのため、本実施の形態では、信頼性の高い強誘電体メモリを提供することができる。

【0064】

以上、蓄積容量型、MIS トランジスタ型および単純マトリクス型の強誘電体メモリの例について述べたが、本発明の強誘電体メモリはこれらに限定されず、他のタイプのメモリトランジスタにも適用できる。

【0065】

(第3の実施形態)

以下に、本発明の第3の実施形態における、圧電素子およびインクジェット式記録ヘッドについて詳細に説明する。

【0066】

インク滴を吐出するノズル開口と連通する圧力発生室の一部を振動板で構成し

、この振動板を圧電素子により変形させて圧力発生室のインクを加圧してノズル開口からインク滴を吐出させるインクジェット式記録ヘッドには、圧電素子の軸方向に伸長、収縮する縦振動モードの圧電アクチュエータを使用したものと、たわみ振動モードの圧電アクチュエータを使用したものの2種類が実用化されている。

【0067】

そして、たわみ振動モードのアクチュエータを使用したものとしては、例えば、振動板の表面全体に互って成膜技術により均一な圧電体層を形成し、この圧電体層をリソグラフィ法により圧力発生室に対応する形状に切り分けて各圧力発生室毎に独立するように圧電素子を形成したものが知られている。

【0068】

図18は、本発明の一実施形態に係るインクジェット式記録ヘッドの概略を示す分解斜視図であり、図19は、図18の平面図及びA-A'断面図であり、図20は、圧電素子300の断面構造を示す概略図である。図示するように、流路形成基板10は、本実施形態では面方位(110)のシリコン単結晶基板からなり、その一方の面には予め熱酸化により形成した二酸化シリコンからなる、厚さ1~2 μ mの弾性膜50が形成されている。流路形成基板10には、複数の圧力発生室12がその幅方向に並設されている。また、流路形成基板10の圧力発生室12の長手方向外側の領域には連通部13が形成され、連通部13と各圧力発生室12とが、各圧力発生室12毎に設けられたインク供給路14を介して連通されている。なお、連通部13は、後述する封止基板30のリザーバ部32と連通して各圧力発生室12の共通のインク室となるリザーバ100の一部を構成する。インク供給路14は、圧力発生室12よりも狭い幅で形成されており、連通部13から圧力発生室12に流入するインクの流路抵抗を一定に保持している。

【0069】

また、流路形成基板10の開口面側には、各圧力発生室12のインク供給路14とは反対側の端部近傍に連通するノズル開口21が穿設されたノズルプレート20が接着剤や熱溶着フィルム等を介して固着されている。

【0070】

一方、このような流路形成基板 10 の開口面とは反対側には、上述したように、厚さが例えば約 $1.0\ \mu\text{m}$ の弾性膜 50 が形成され、この弾性膜 50 上には、厚さが例えば、約 $0.4\ \mu\text{m}$ の絶縁体膜 55 が形成されている。さらに、この絶縁体膜 55 上には、厚さが例えば、約 $0.2\ \mu\text{m}$ の下電極膜 60 と、厚さが例えば、約 $1.0\ \mu\text{m}$ の圧電体層 70 と、厚さが例えば、約 $0.05\ \mu\text{m}$ の上電極膜 80 とが、後述するプロセスで積層形成されて、圧電素子 300 を構成している。ここで、圧電素子 300 は、下電極膜 60、圧電体層 70 及び上電極膜 80 を含む部分をいう。一般的には、圧電素子 300 の何れか一方の電極を共通電極とし、他方の電極及び圧電体層 70 を各圧力発生室 12 毎にパターンニングして構成する。そして、ここではパターンニングされた何れか一方の電極及び圧電体層 70 から構成され、両電極への電圧の印加により圧電歪みが生じる部分を圧電体能動部という。本実施形態では、下電極膜 60 は圧電素子 300 の共通電極とし、上電極膜 80 を圧電素子 300 の個別電極としているが、駆動回路や配線の都合でこれを逆にしても支障はない。何れの場合においても、各圧力発生室毎に圧電体能動部が形成されていることになる。また、ここでは、圧電素子 300 と当該圧電素子 300 の駆動により変位が生じる振動板とを合わせて圧電アクチュエータと称する。なお、圧電体層 70 は、各圧力発生室 12 毎に独立して設けられ、図 20 に示すように、複数層の強誘電体膜 71 (71a~71f) で構成されている。

【0071】

インクジェット式記録ヘッドは、インクカートリッジ等と連通するインク流路を具備する記録ヘッドユニットの一部を構成して、インクジェット式記録装置に搭載される。図 21 は、そのインクジェット式記録装置の一例を示す概略図である。図 21 に示すように、インクジェット式記録ヘッドを有する記録ヘッドユニット 1A 及び 1B は、インク供給手段を構成するカートリッジ 2A 及び 2B が着脱可能に設けられ、この記録ヘッドユニット 1A 及び 1B を搭載したキャリッジ 3 は、装置本体 4 に取り付けられたキャリッジ軸 5 に軸方向移動自在に設けられている。この記録ヘッドユニット 1A 及び 1B は、例えば、それぞれブラックインク組成物及びカラーインク組成物を吐出するものとしている。そして、駆動モ

ータ 6 の駆動力が図示しない複数の歯車およびタイミングベルト 7 を介してキャリッジ 3 に伝達されることで、記録ヘッドユニット 1 A 及び 1 B を搭載したキャリッジ 3 はキャリッジ軸 5 に沿って移動される。一方、装置本体 4 にはキャリッジ軸 5 に沿ってプラテン 8 が設けられており、図示しない給紙ローラなどにより給紙された紙等の記録媒体である記録シート S がプラテン 8 上に搬送されるようになっている。また、液体噴射ヘッドとしてインクを吐出するインクジェット式記録ヘッドを一例として説明したが、本発明は、圧電素子を用いた液体噴射ヘッド及び液体噴射装置全般を対象としたものである。液体噴射ヘッドとしては、例えば、プリンタ等の画像記録装置に用いられる記録ヘッド、液晶ディスプレイ等のカラーフィルタの製造に用いられる色材噴射ヘッド、有機 EL ディスプレー、FED（面発光ディスプレイ）等の電極形成に用いられる電極材料噴射ヘッド、バイオ chip 製造に用いられる生体有機物噴射ヘッド等を挙げることができる。

【0072】

本実施の形態の圧電素子は、上記実施の形態に係る PZTN 膜を圧電体層に用いるため、次の効果が得られる。

- (1) 圧電体層中の共有結合性が向上するため圧電定数を向上させることが可能。
- (2) 圧電体層中の PbO の欠損を抑えることができるため、圧電体層の電極との界面における異相が抑制されて電界が加わり易くなり圧電素子としての効率を向上させることが可能。
- (3) 圧電体層のリーク電流が抑えられるため、圧電体層を薄膜化することが可能。

【0073】

また、本実施の形態の液体噴射ヘッド及び液体噴射装置は、上記の圧電体層を含む圧電素子を用いるため、特に次の効果が得られる。

- (4) 圧電体層の疲労劣化を軽減することができるため、圧電体層の変位量の経時変化を抑えて、信頼性を向上させることが可能。

【0074】

以上、圧電素子、インクジェット式記録ヘッドの例について述べたが、本発明の強誘電体薄膜は、これらの他に、焦電型センサー、バイモルフ型圧電アクチュエーターに適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 ABO_3 ペロブスカイト型構造において、AサイトがSiからなる $SiTiO_3$ 、BサイトがSiからなる $PbSiO_3$ を仮定して、第一原理計算より、求めた逆光電子分光スペクトラムを示す図である。

【図 2】 本発明による600℃で成膜を行ったPZT及びPZT+Si強誘電体薄膜のXRDパターンを示す図である。

【図 3】 本発明による600℃で成膜を行った膜厚100nm- PZT及びPZT+Si強誘電体薄膜のD-Eヒステリシス特性を示す図である。

【図 4】 本発明によるゾルゲル方による成膜フローを示す図である。

【図 5】 本発明による、Nb添加量を0, 5, 10, 20, 30, 40モル%と変化させ、かつ、 $PbSiO_3$ シリケートは1モル%、及び、コハク酸メチルを添加した強誘電体薄膜形成用ゾルゲル溶液を用いて得られたヒステリシス特性を示す図である。

【図 6】 本発明によるNb添加量を20モル%以上とした際の、X線回折パターンを比較した図である。

【図 7】 本発明によるPZTNが絶縁体であるための条件を求めた図である。

【図 8】 WO_3 の結晶構造を示す図である。

【図 9】 本発明によるAサイトに添加するSi量を5, 10, 15%と変化させた際のXRDパターンを示す図である。

【図 10】 実施形態3にかかる強誘電体メモリを示す図。

【図 11】 実施形態3にかかる強誘電体メモリを示す図。

【図 12】 実施形態3にかかる強誘電体メモリを示す図。

【図 13】 実施形態3にかかる強誘電体メモリを示す図。

【図 14】 実施形態3にかかる強誘電体メモリを示す図。

【図 15】 実施形態3にかかる強誘電体メモリを示す図。

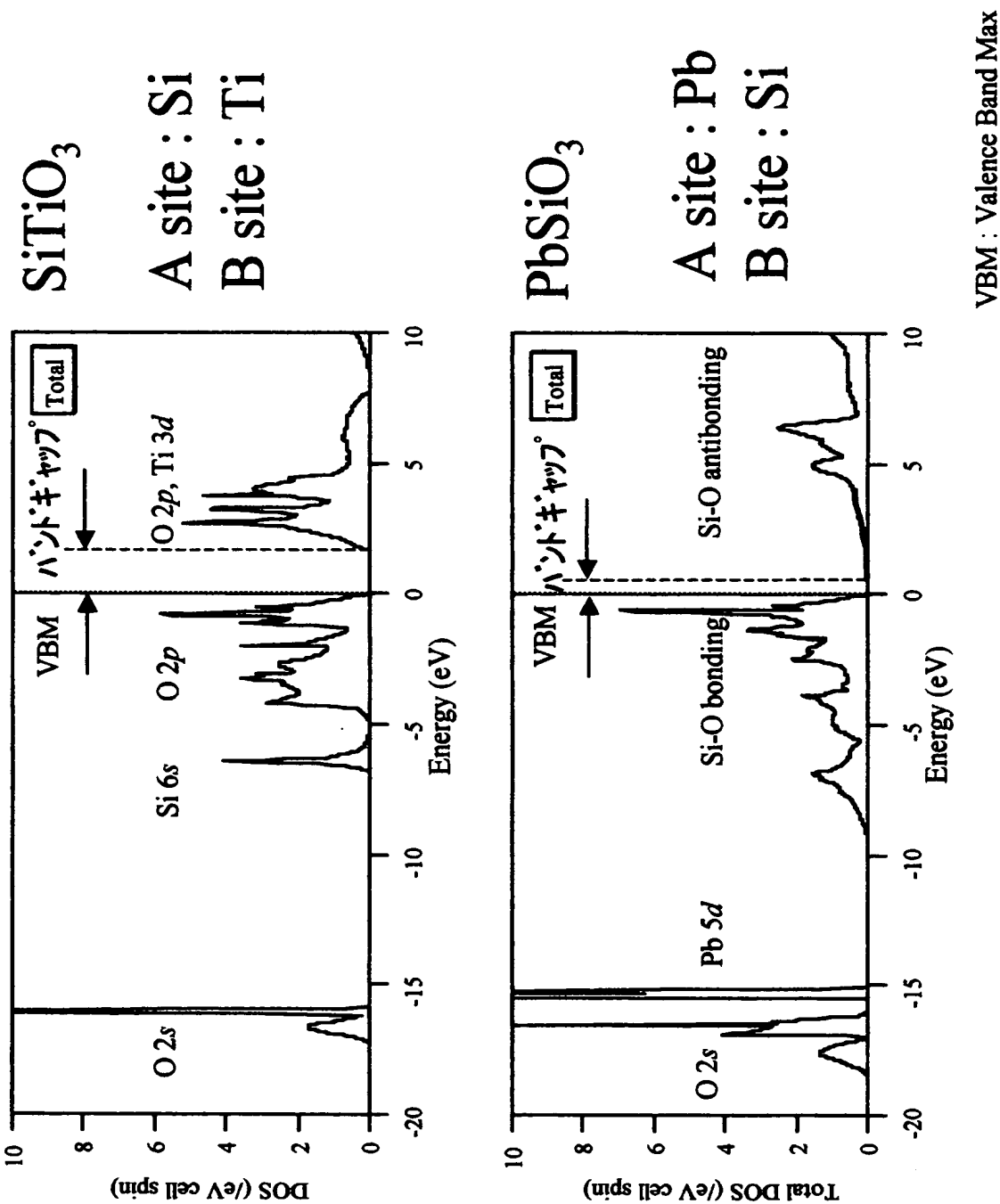
【図 16】 実施形態3にかかる強誘電体メモリを示す図。

【図 17】 実施形態3にかかる強誘電体メモリを示す図。

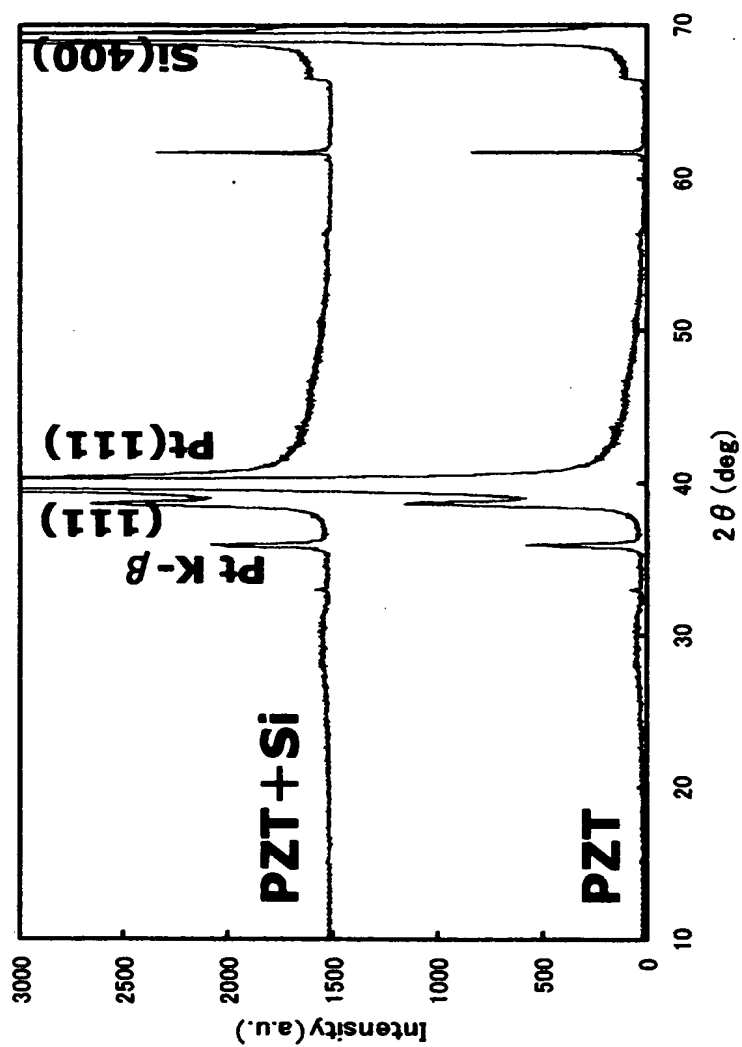
- 【図 1 8】 実施形態 3 にかかる記録ヘッドの分解斜視図。
- 【図 1 9】 実施形態 3 にかかる記録ヘッドの平面図及び断面図。
- 【図 2 0】 実施形態 3 にかかる圧電素子の断面構造を示す概略図。
- 【図 2 1】 本発明の一実施形態に係る記録装置の概略図。

【書類名】 図面

【図 1】

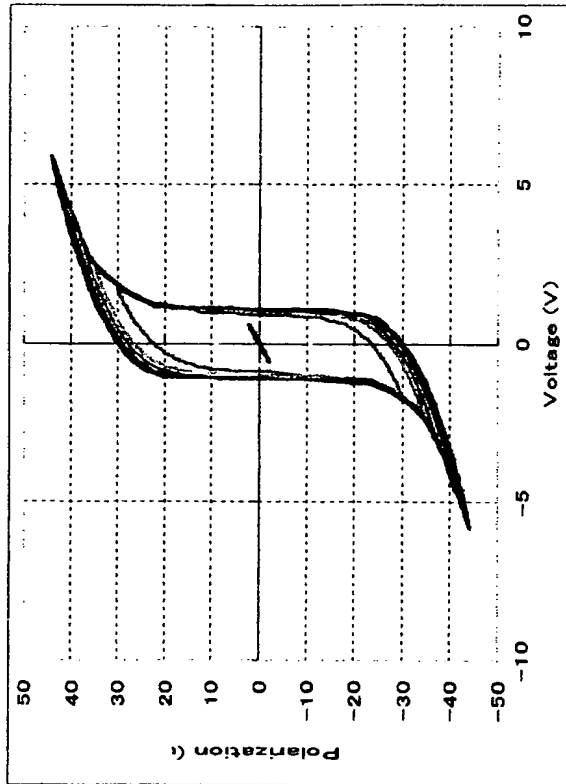


【図 2】

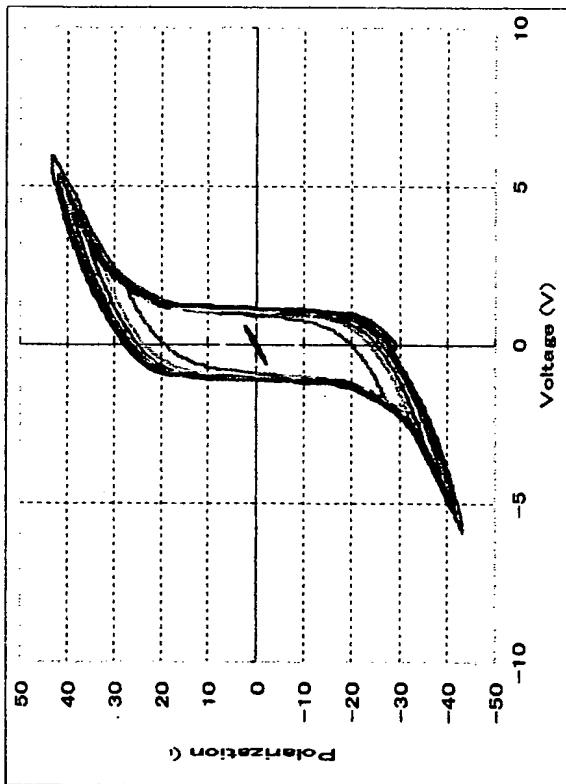


【図 3】

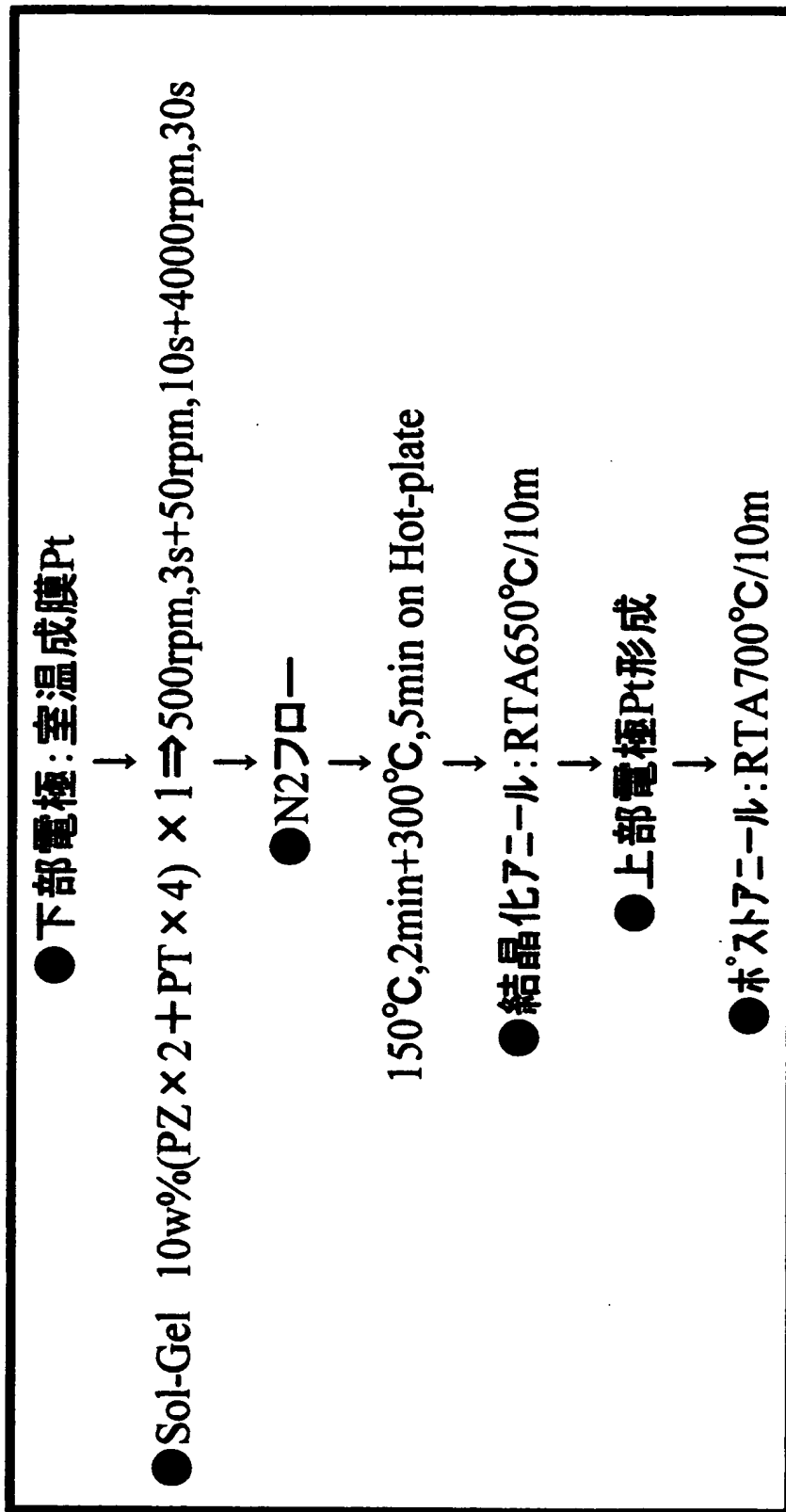
PZT+Si



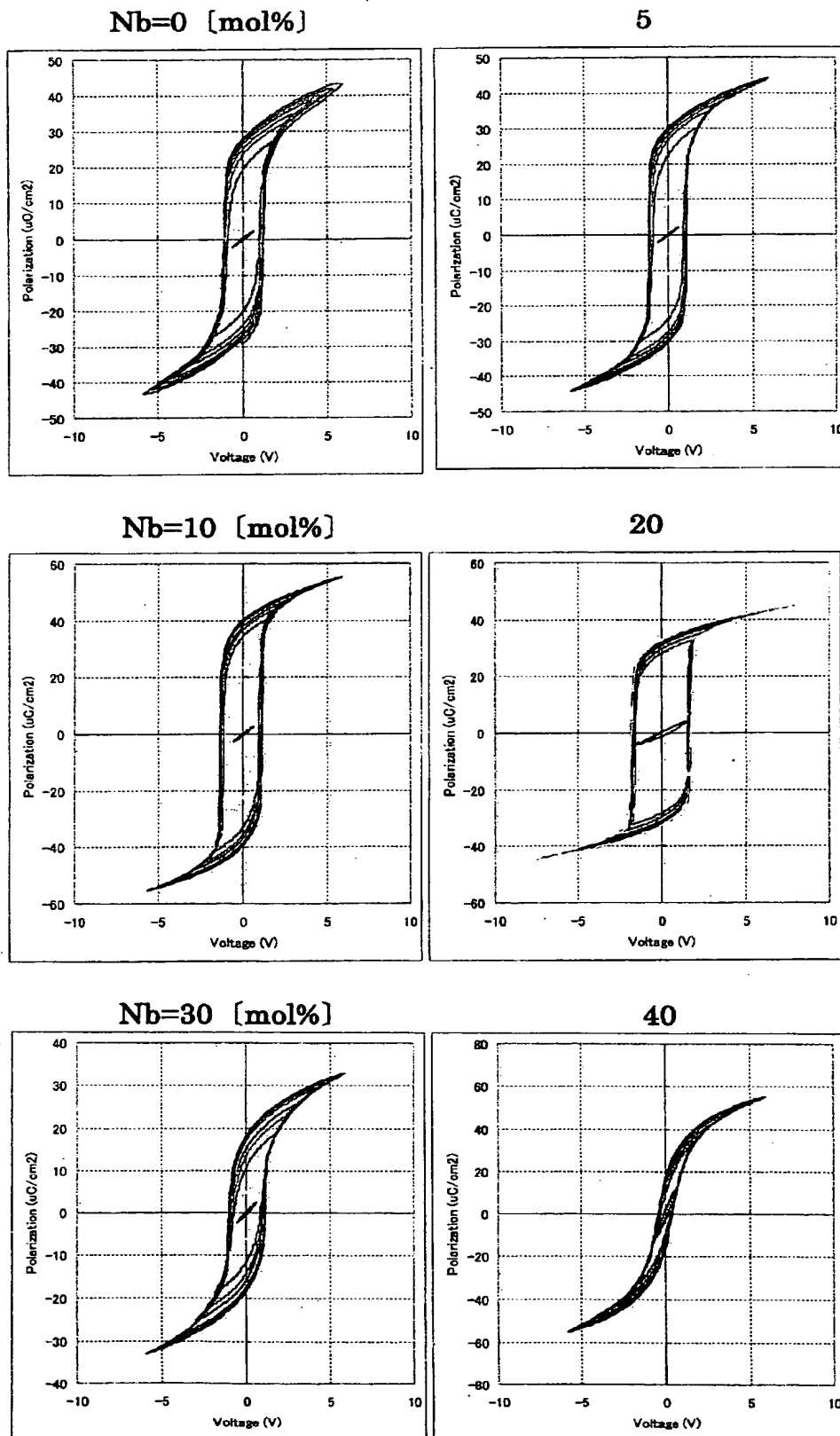
PZT



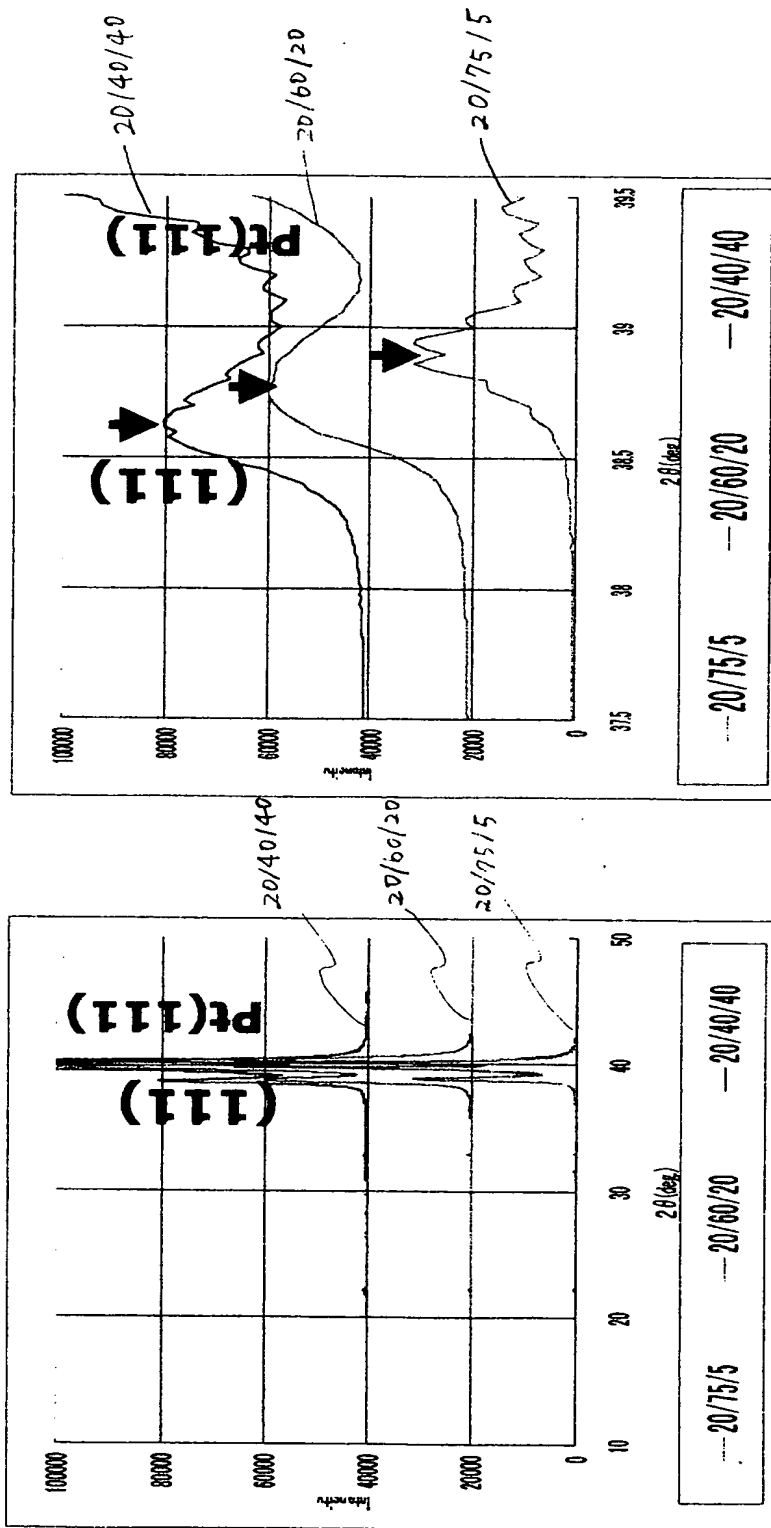
【図 4】



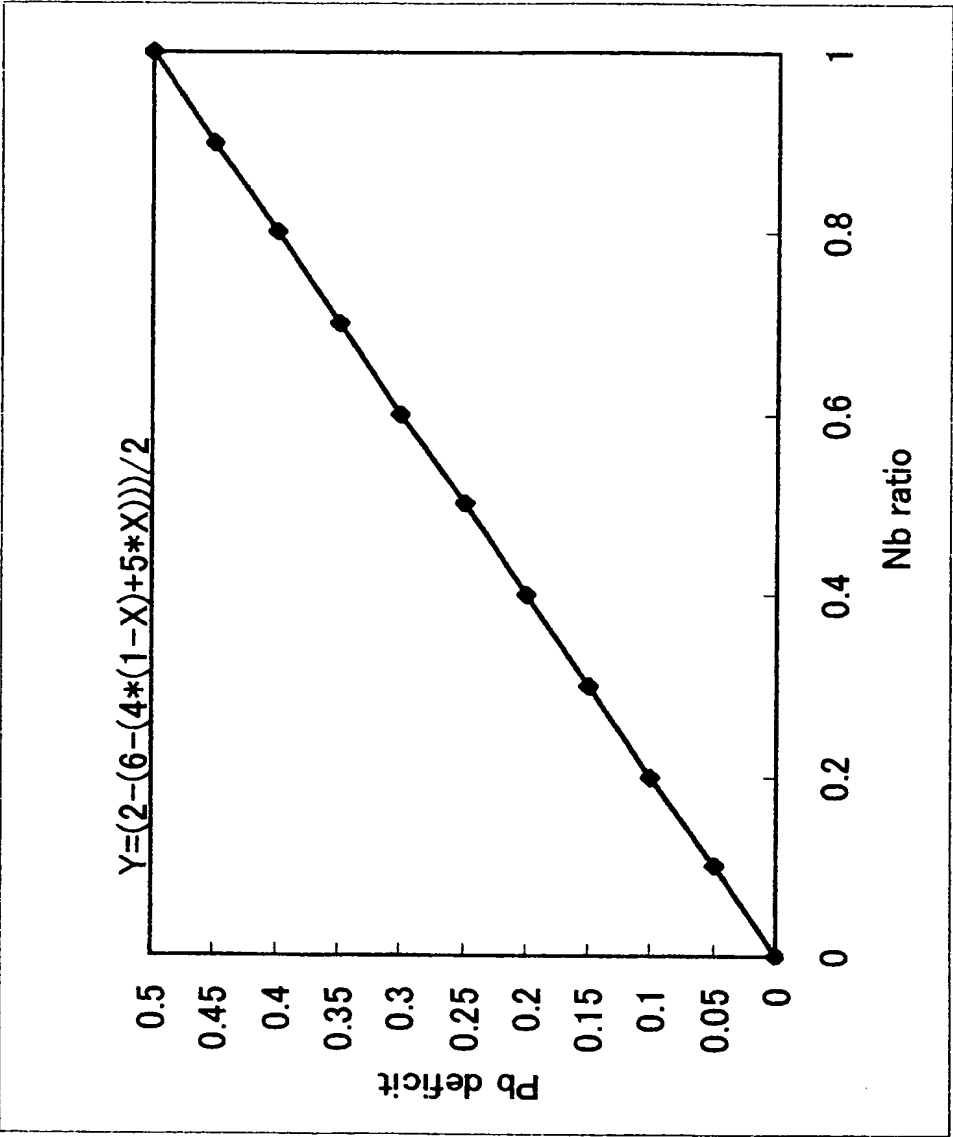
【図 5】



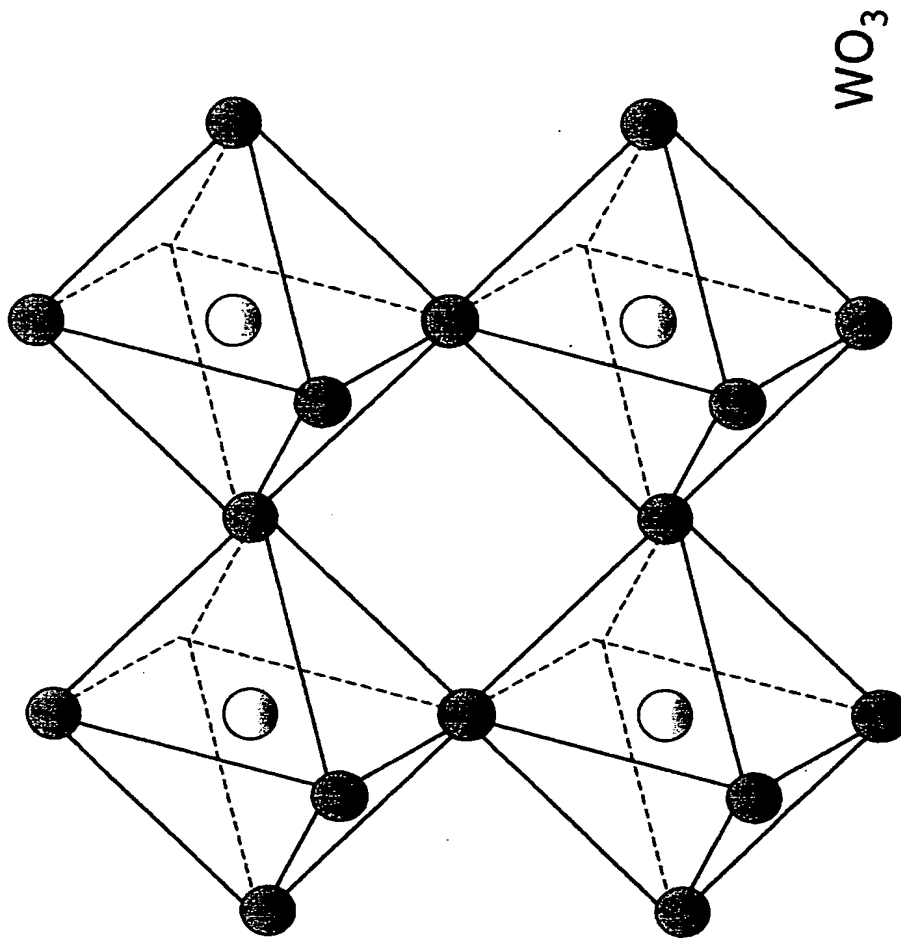
【図 6】



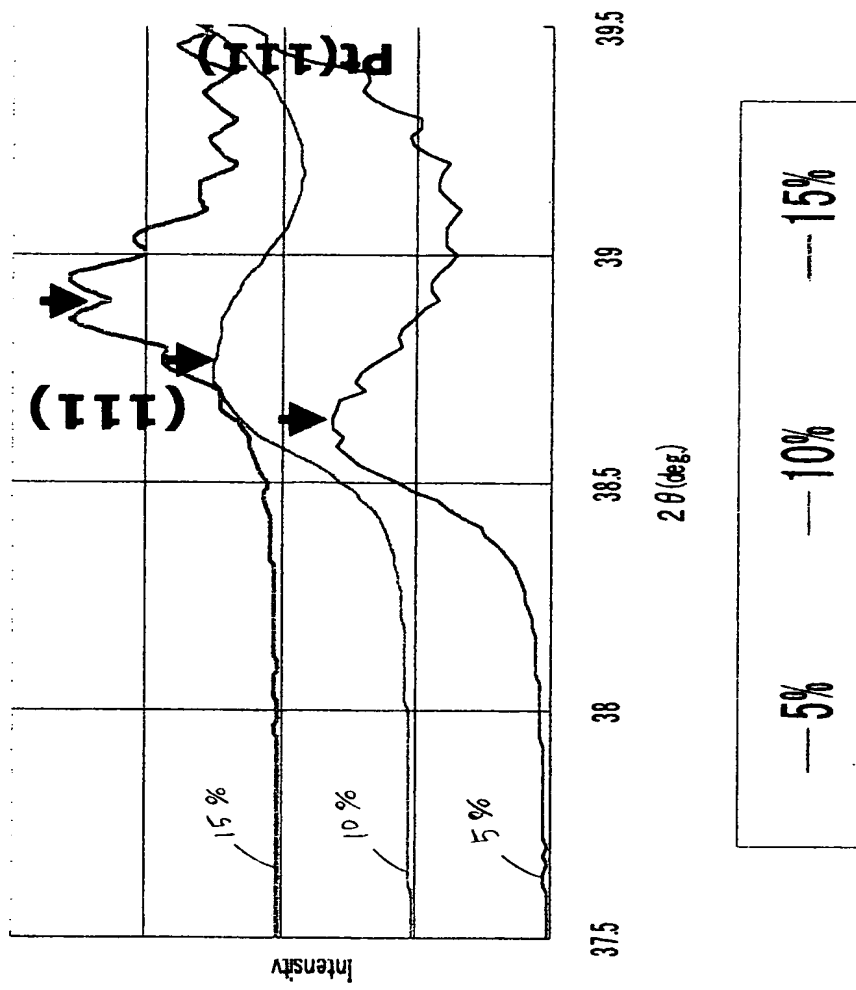
【図 7】



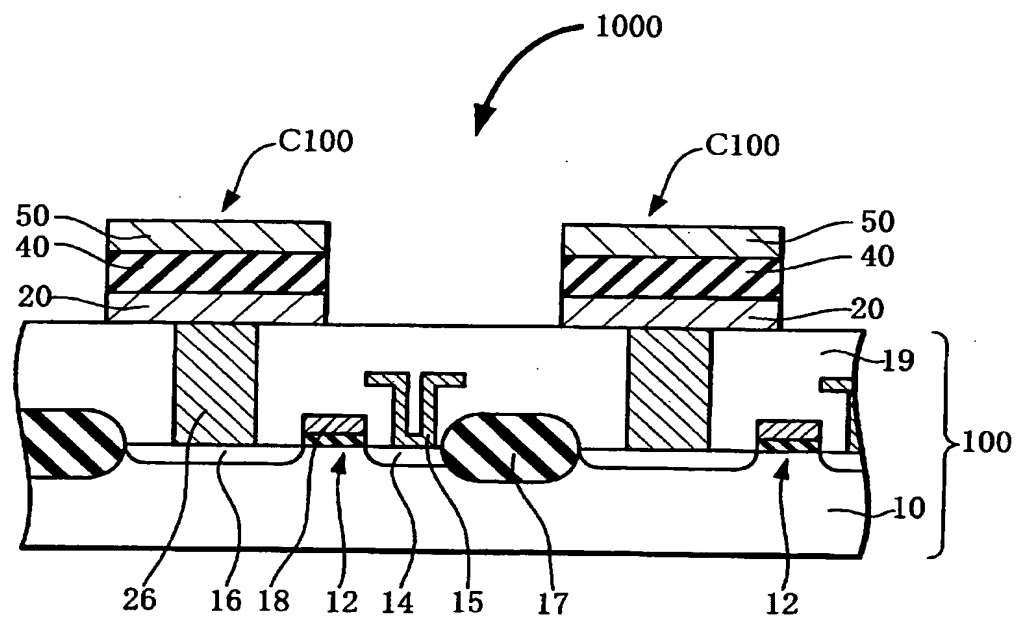
【図 8】



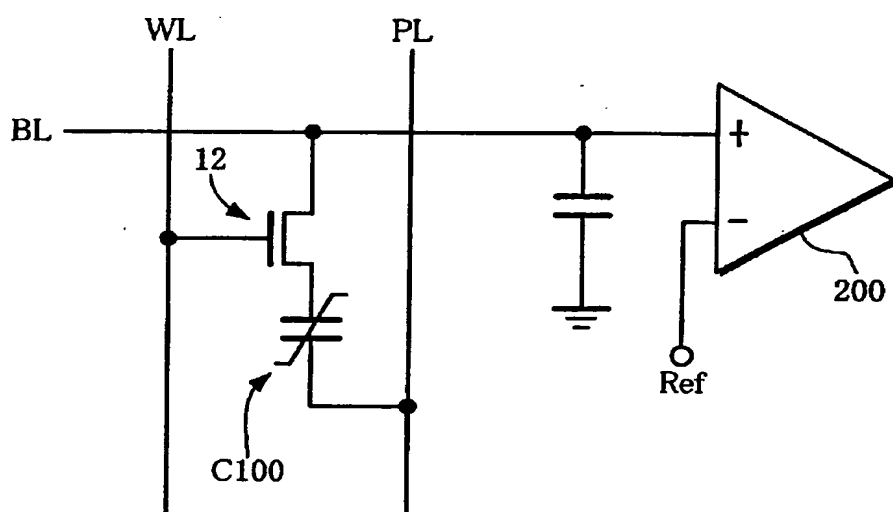
【図 9】



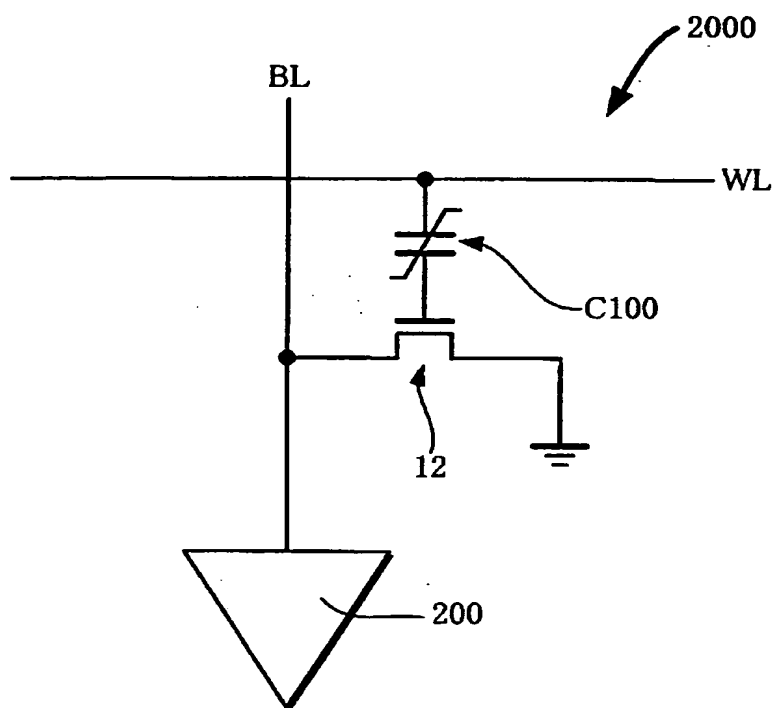
【図 10】



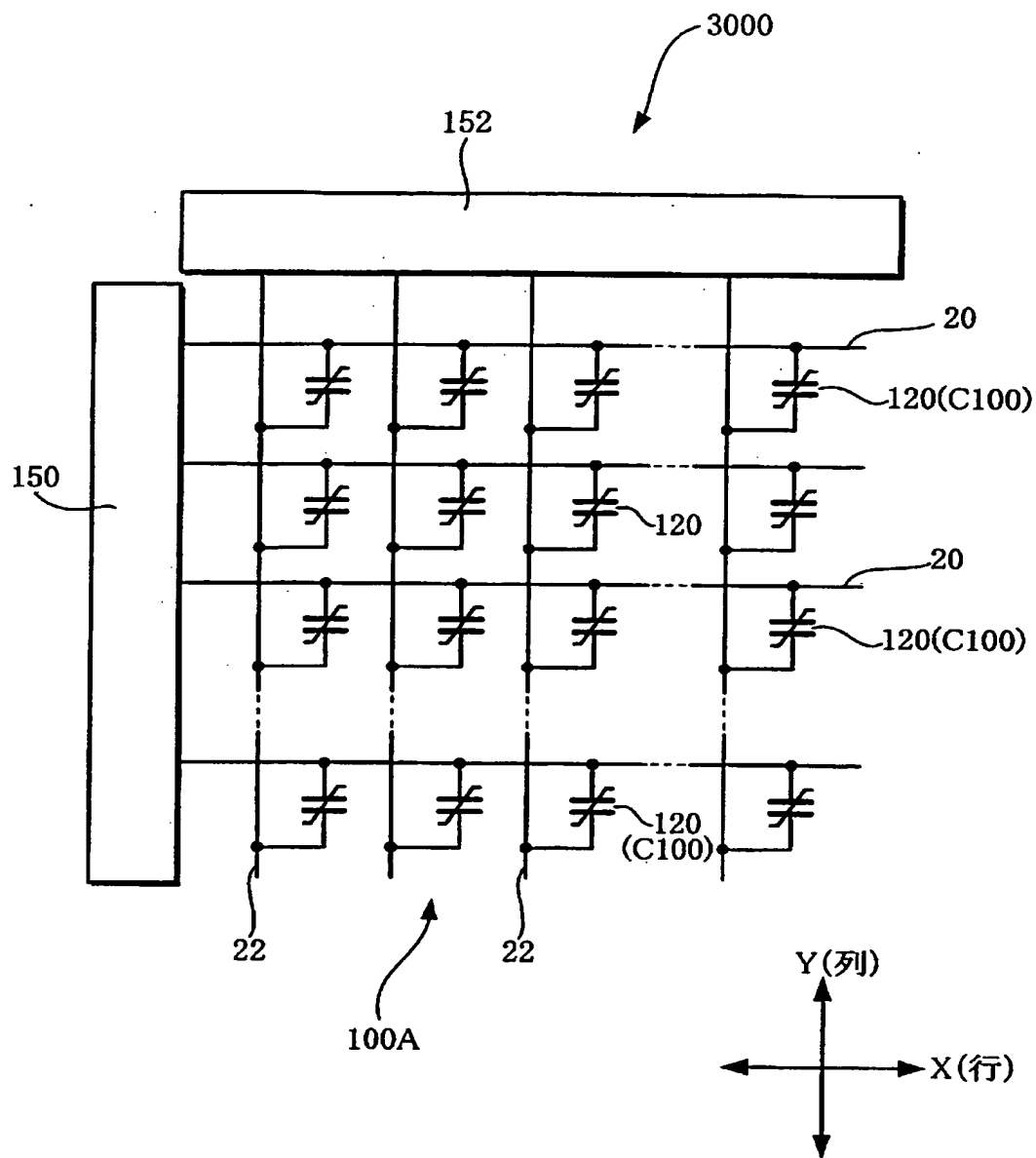
【図 11】



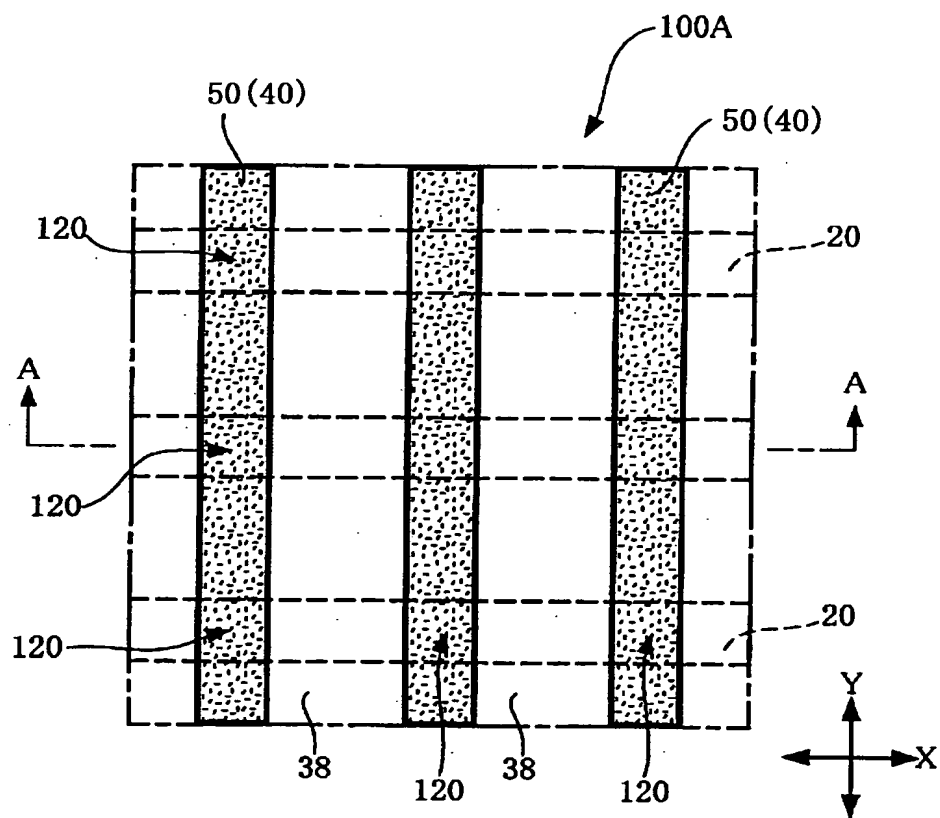
【図 14】



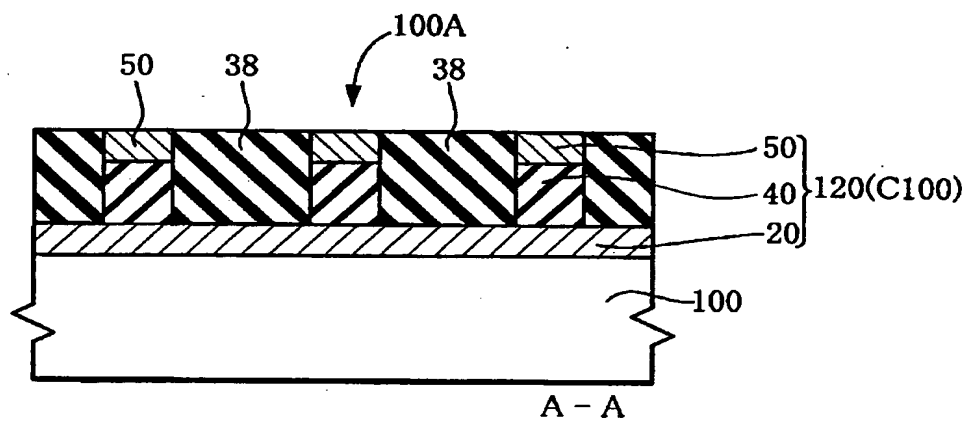
【図 15】



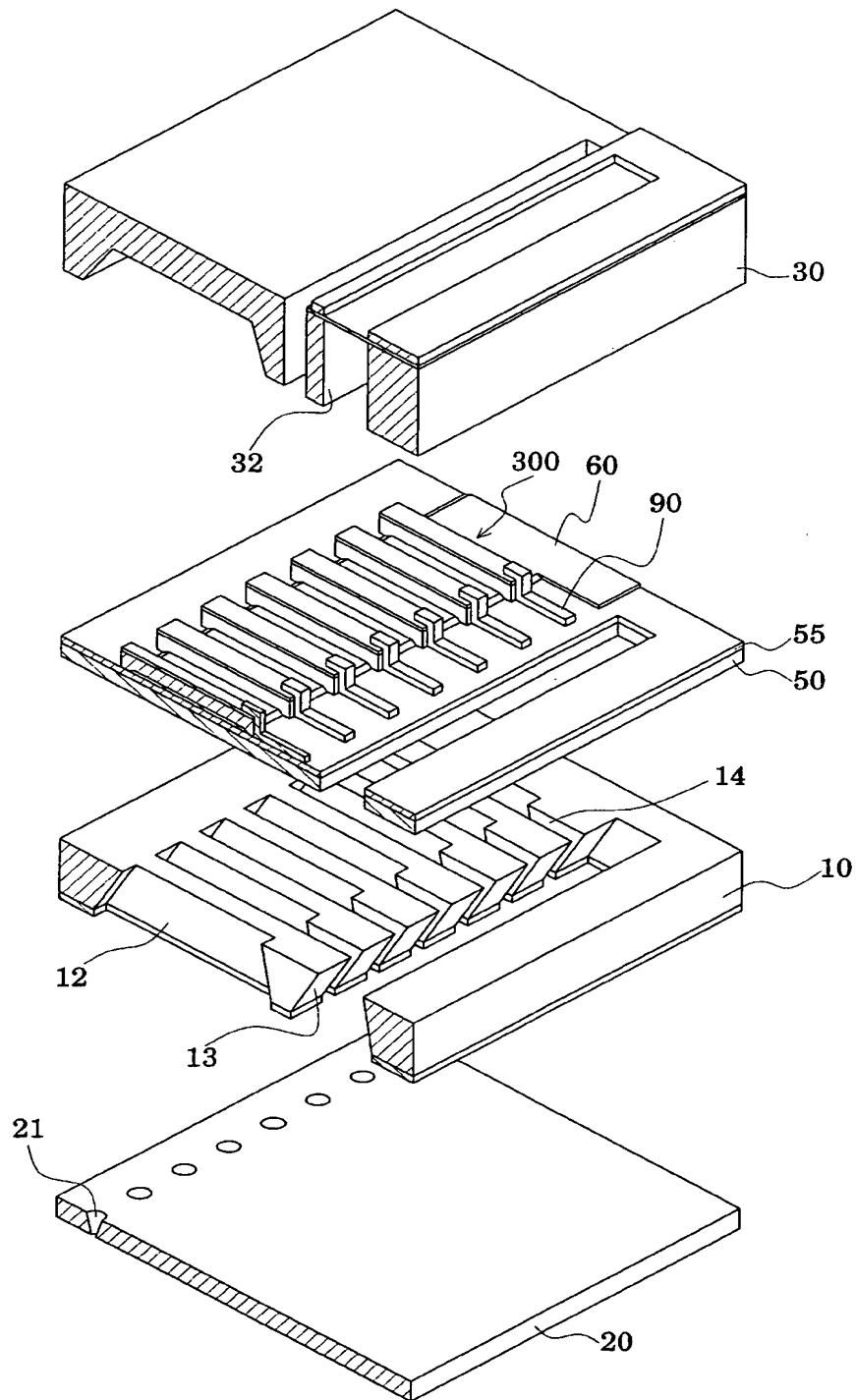
【図 16】



【図 17】

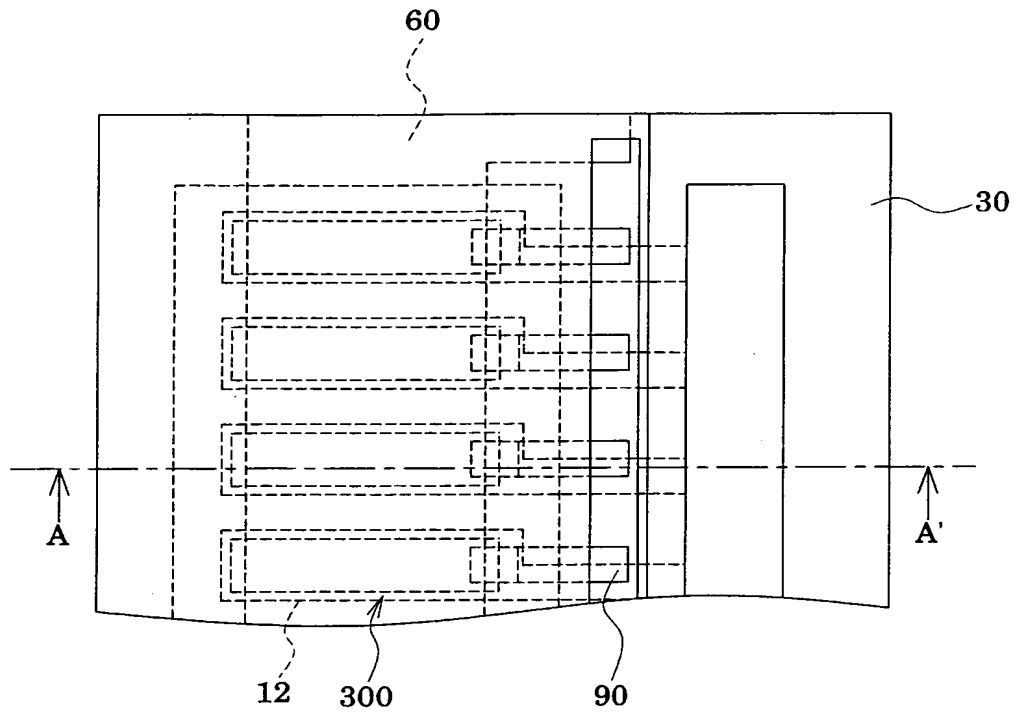


【図 18】

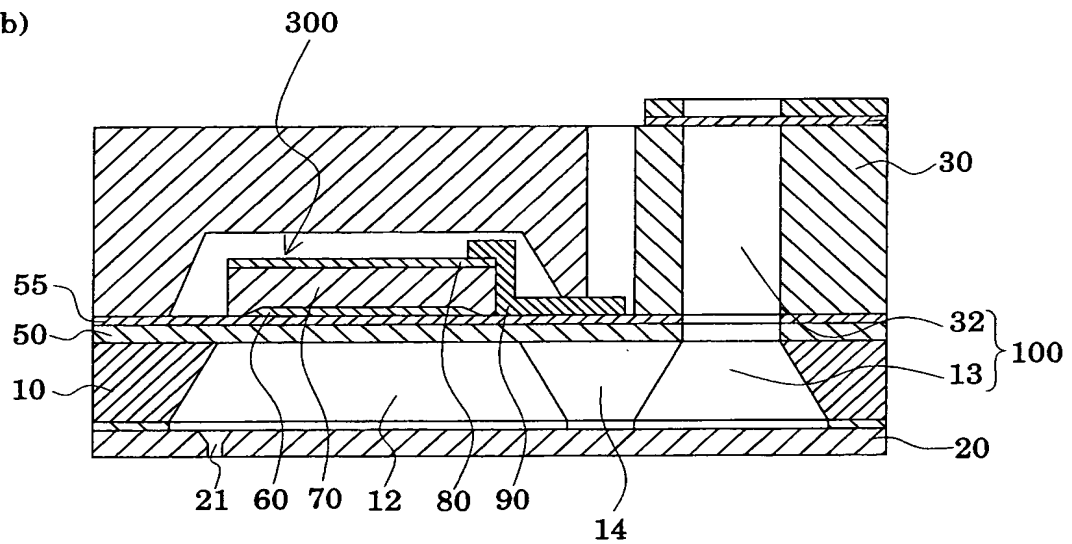


【図 19】

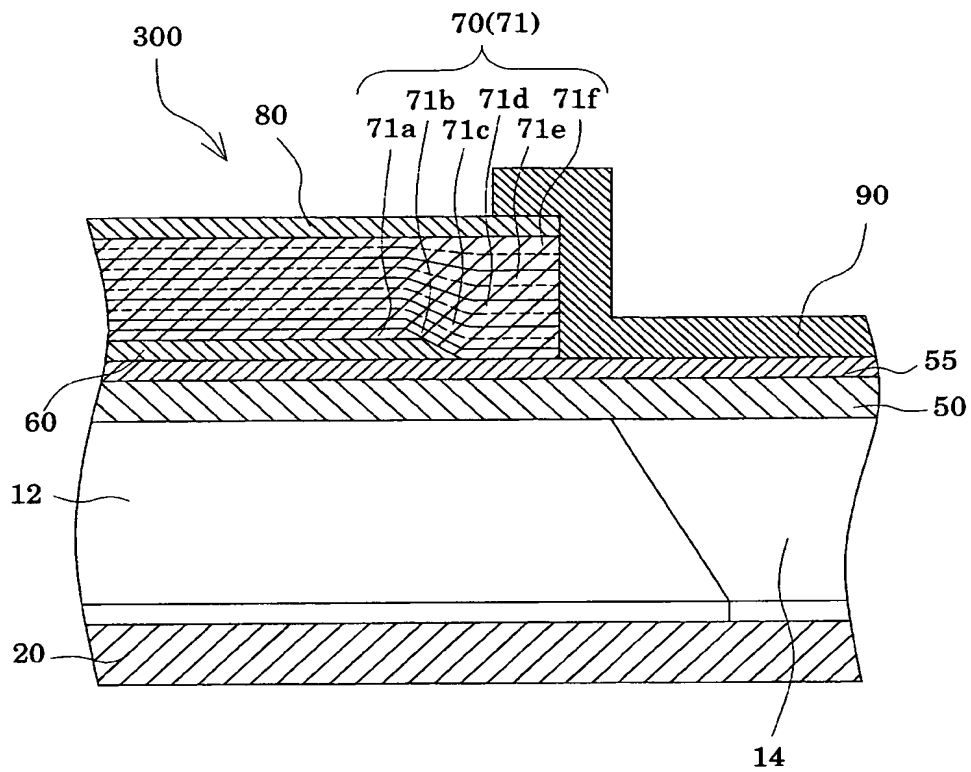
(a)



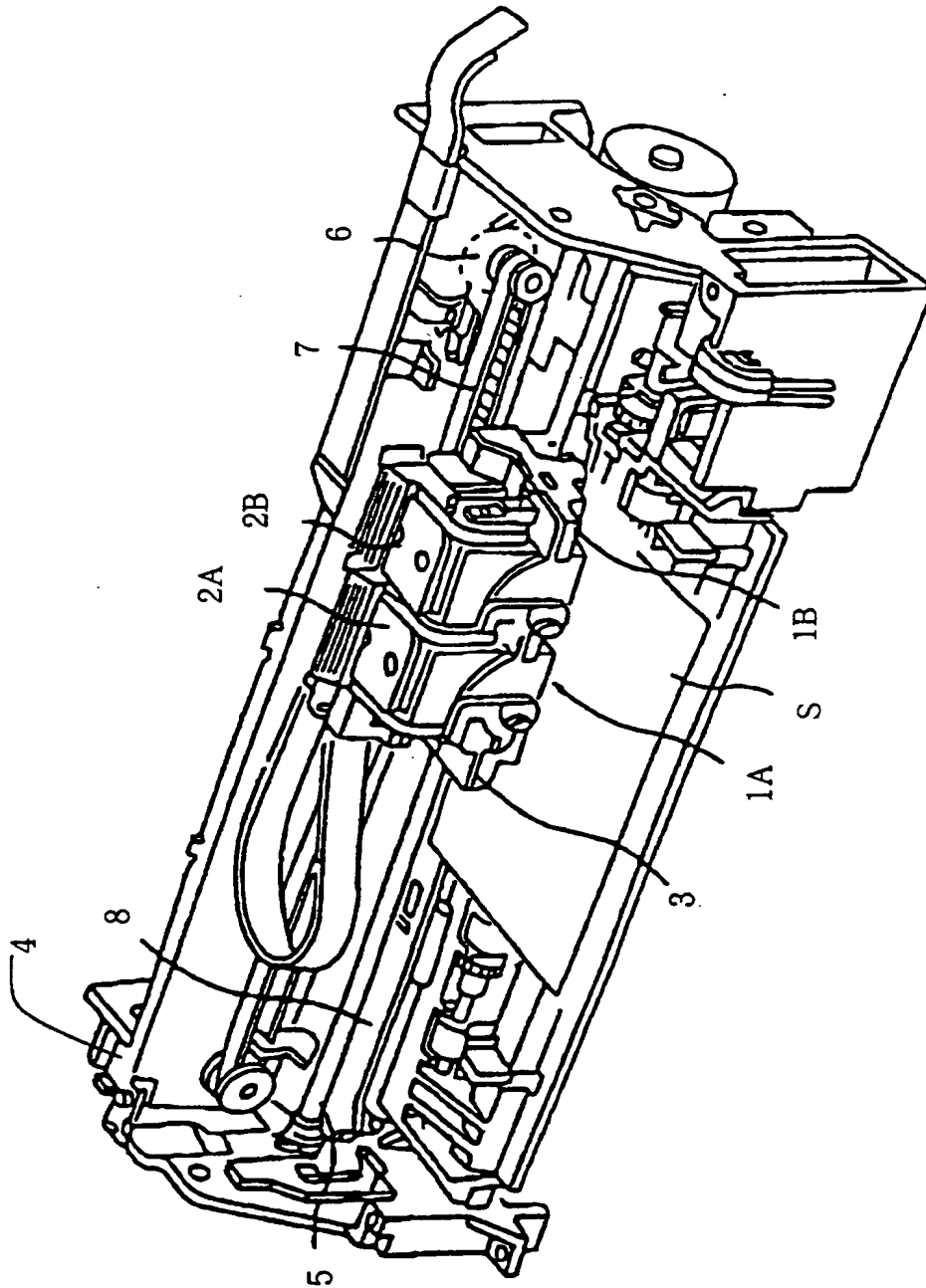
(b)



【図 20】



【図 21】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 強誘電体キャパシタ及び選択用CMOSトランジスタからなる1T1C、2T2C型強誘電体メモリ及び単純マトリクス型強誘電体メモリ等に使用可能な良好なヒステリシス特性を持つ強誘電体薄膜を提供する。

【解決手段】 強誘電体ペロブスカイト材料のAサイトイオンに少なくとも4配位の Si^{4+} 又は Ge^{4+} を1%以上含んだ強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ において、BサイトにNb、V、Wの内、少なくとも1種類以上を合計で5モル%以上40モル%以下含むことにより信頼性を著しく向上させる。

【選択図】 図1



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-209116
受付番号	50301416851
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 15 年 9 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000002369
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
【氏名又は名称】	セイコーエプソン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100095728
【住所又は居所】	長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社 知的財産本部内
【氏名又は名称】	上柳 雅誉

【選任した代理人】

【識別番号】	100107076
【住所又は居所】	長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社 知的財産本部内
【氏名又は名称】	藤綱 英吉

【選任した代理人】

【識別番号】	100107261
【住所又は居所】	長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社 知的財産本部内
【氏名又は名称】	須澤 修

特願 2 0 0 3 - 2 0 9 1 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 3 6 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

氏 名

セイコーエプソン株式会社